

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日
Date of Application: 2002年 7月10日

出願番号
Application Number: 特願2002-201223

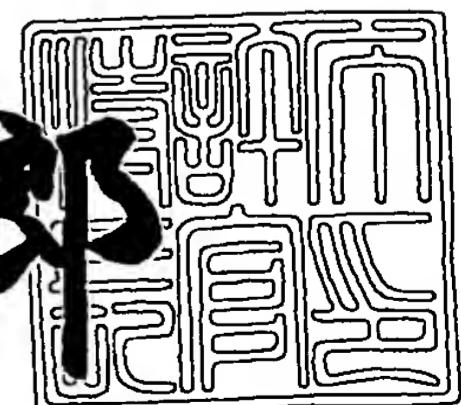
[ST.10/C]: [JP2002-201223]

出願人
Applicant(s): 日本特殊陶業株式会社

2003年 5月23日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3038648

【書類名】 特許願

【整理番号】 PK736NGK

【提出日】 平成14年 7月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H05K 1/03

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊
陶業株式会社内

【氏名】 小嶋 敏文

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊
陶業株式会社内

【氏名】 若園 誠

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊
陶業株式会社内

【氏名】 高田 俊克

【特許出願人】

【識別番号】 000004547

【氏名又は名称】 日本特殊陶業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100082500

【弁理士】

【氏名又は名称】 足立 勉

【電話番号】 052-231-7835

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007102

【納付金額】 21,000円

特2002-201223

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9902936

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 充填材及びそれを用いた多層配線板並びに多層配線板の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フィラーと熱硬化性樹脂と硬化剤と硬化触媒とを含有し、溶剤を含有しない充填材であって、前記熱硬化性樹脂としてエポキシ樹脂、前記硬化剤としてジシアンジアミド系硬化剤、前記硬化触媒としてウレア系化合物を含有したことを特徴とする充填材。

【請求項2】 前記ジシアンジアミド系硬化剤として、粉末状、樹枝状及びフレーク状から選ばれる少なくとも一種の形態であるものを用いたことを特徴とする請求項1に記載の充填材。

【請求項3】 前記フィラーは、平均粒子径が $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 12\text{ }\mu\text{m}$ 、最大粒子径が $75\text{ }\mu\text{m}$ 以下の略球形であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の充填材。

【請求項4】 配線基板に形成されたスルーホールに請求項1～請求項3の何れか記載の充填材を充填し、該スルーホールから露出した充填材の上面に導体層を形成したことを特徴とする多層配線板。

【請求項5】 前記導体層の上面に形成された絶縁層と、この絶縁層の上面に形成された導体パターン層と、該導体層と該導体パターン層とを電気的に接続するバイア導体とを有することを特徴とする請求項4に記載の多層配線板。

【請求項6】 前記スルーホールの孔径が $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、前記導体層の厚みが $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項4又は請求項5に記載の多層配線板。

【請求項7】 配線基板に形成されたスルーホールに請求項1乃至請求項3の何れか記載の充填材を充填して硬化させ、次いで、前記配線基板の表面に露出した該充填材の上面に導体層を形成することを特徴とする多層配線板の製造方法。

【請求項8】 前記導体層の上面に絶縁層を積層し、更に、該絶縁層にバイアホールを穿設し、該絶縁層の上面および該バイアホールの内壁面に導体パターン層およびバイア導体をそれぞれ形成し、該導体パターン層と該導体層と該バイア

導体により接続することを特徴とする請求項7に記載の多層配線板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、配線基板の上面に絶縁層と導体層が複数積層されて構成される多層配線板において、スルーホールに充填される充填材及びそれを用いた多層配線板並びに多層配線板の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、電子機器の小型化や軽量化、高密度実装化に伴い、配線基板の上面に絶縁層と導体層とを複数積層した多層配線板の開発が進められている。

一般に多層配線板は、配線基板にスルーホールを形成し、このスルーホールの内壁にメッキをして導体を形成したり、このスルーホールに導電ペースト充填したりして、前記配線基板の両面に形成した導体層間の電気的接続を行う。前記スルーホールの内壁に導体を形成した場合には、このスルーホールに充填材を充填する。そして、前記充填材の上面を覆うように導体層や絶縁層を積層することによって多層配線板が構成される。

【0003】

配線基板に絶縁層及び導体層を複数積層し、スルーホールやバイア導体によって導体層を接続した構成が、特開平6-275959号公報に開示されている。

特開平6-275959号公報に開示された多層配線板では、まず、配線基板の両面に形成された導体層が、スルーホールの内壁に沿って形成された導体によって接続される。次いで、スルーホールに有機系高分子からなる充填材が充填され、この充填材の上面に、スルーホールの導体の露出面と接続するように、導体層が印刷によって積層される。次いで、この導体層の上面に絶縁層が積層され、さらに、この絶縁層の上面に導体パターン層やソルダーレジスト層が印刷によって積層される。次いで、前記絶縁層にバイア導体が形成され、このバイア導体によって、前記充填材上面の導体層と前記絶縁層上面の導体パターン層が接続される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特開平6-275959号公報に開示された技術によれば、充填材とこの充填材の上面に積層した導体層との密着強度が不足すると、熱衝撃試験やプレッシャークッカー試験などにおいて、充填材の上面に積層した導体層、絶縁層、導体パターン層、ソルダーレジスト層等の界面に間隙（デラミネーション）が発生したり、クラックが発生したりしやすい易いという問題点がある。

【0005】

本発明は、前記問題点を解決するもので、スルーホールに充填された充填材とこの充填材の上面に印刷した導体層との密着強度を向上でき、熱衝撃試験やプレッシャークッカー試験などにおいて、充填材の上面に積層した導体層、絶縁層、ソルダーレジスト層等の間隙（デラミネーション）やクラックなどの発生を低減できる充填材及びそれを用いた多層配線基板並びに多層配線基板の製造方法を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段及び発明の効果】

かかる目的を達成するためになされた請求項1に記載の発明は、フィラーと熱硬化性樹脂と硬化剤と硬化触媒とを含有し、溶剤を含有しない充填材であって、前記熱硬化性樹脂としてエポキシ樹脂、前記硬化剤としてジシアンジアミド系硬化剤、前記硬化触媒としてウレア系化合物を含有したことを特徴とする。

【0007】

請求項1に記載の充填材によれば、フィラー、熱硬化性樹脂、硬化剤などが偏り無く均一な組成で硬化するので、配線基板に形成したスルーホールに充填・硬化すると、充填材とこの充填材の上面の導体層との密着強度が向上する。そして、熱衝撃試験やプレッシャークッカー試験などにおいて、充填材とその上面に積層した導体層、絶縁層、導体パターン層、ソルダーレジスト層等との接続界面に間隙（デラミネーション）や、クラックなどの発生を低減できるという作用効果が得られる。

【0008】

本発明の充填材は、熱硬化性樹脂として、エポキシ樹脂を用いると好ましい。特に、ビスフェノール型、フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型、グリシジルアミン型等、脂環式のものを用いると好ましい。その理由は、耐熱性、耐薬品性、流動性などが優れているからである。さらには、グリシジルアミン型やビスフェノール型を主成分とするものが良く、アミノフェノール型、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型が好ましい。その理由は、アミノフェノール型、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型は、耐熱性、耐薬品性、流動性などを考慮すると最も好ましく、これらは、粘度が低いため、スルーホールへの充填材として用いた場合、充填性が優れているからである。

【0009】

また、本発明の充填材は硬化剤としてジアンジアミド系硬化剤を含むので、この充填材が硬化すると耐熱性、耐薬品性及び酸化剤や塩基などに対する耐食性が優れたものとなり、更には、安定して使用できる寿命が長くて好ましい。

一般に充填材は、熱硬化性樹脂に硬化剤を混合すると保存期間中にも硬化が進むので、安定して使用できる寿命が短期間となる。しかし、本発明の充填材によれば、ジアンジアミド系硬化剤をエポキシ樹脂からなる熱硬化性樹脂に混合しているので、混合した後の経時変化が少なく、寿命が長くなる。よって、本発明の充填材は、スルーホールに充填する充填材として使用すると作業性が良好となり好ましい。

【0010】

また、本発明の充填材は、硬化触媒として、ウレア系化合物を含むので、フィラー、熱硬化性樹脂、硬化剤などが偏り無く均一な組成で硬化することができて好ましい。

つまり、充填材は、スルーホールに充填し硬化された後、熱硬化性樹脂、硬化剤などからなる樹脂成分にフィラーが均一に分散した組成であることが望ましいので、フィラー、熱硬化性樹脂、硬化剤などが偏り無く均一な組成の状態で充填材を硬化させる必要がある。

【0011】

一般に、ジアンジアミド系化合物は、エポキシ樹脂と相溶せず、硬化後も、

樹脂の固体物として存在するのでフィラー分散が不均一になりやすい。そこで、エポキシ樹脂とジアンジアミド系化合物の相溶性を向上させる場合には、予めジアンジアミド系化合物を溶剤により溶解させ、エポキシ樹脂に添加する方法が知られている。しかし、この方法によれば、充填材をスルーホールに充填して硬化させると、充填材内に溶剤が残存しやすいので、配線基板の製造工程や、熱衝撃試験などの信頼性試験などにおいて、充填材のフクレ、気泡、クラックなどが発生しやすい。

【0012】

本発明の充填材は、エポキシ樹脂とジアンジアミド系硬化剤を含み、ウレア系化合物を硬化触媒として含んでいるので、溶剤を含有することなく、フィラー、熱硬化性樹脂、硬化剤などが偏り無く均一な組成の状態で硬化することができる。

【0013】

そして、この充填材には溶剤が含有されていないので、配線基板に形成されたスルーホールに充填すると、この配線基板の製造工程や熱衝撃試験などの信頼性試験などにおいて熱負荷が加えてられも、充填材のフクレや気泡、クラックなどの発生が低減される。

【0014】

この充填材を配線基板のスルーホールに充填・硬化し、この充填材の上面に導体層を形成すると、充填材と導体層との間にフィラーが均一に分散しているため、密着強度を向上させることができる。

本発明の充填材は、フィラーを含むので充填材が硬化するときの熱膨張を制御できる。硬化するときの収縮の抑制、更には硬化後の熱膨張抑制ができる。本発明の充填剤に添加するフィラーとは、セラミックフィラー、誘電体フィラー、金属フィラー等をいう。セラミックフィラーとしては、シリカ、アルミナ、タルク、窒化アルミニウム等を用いるとよい。誘電体フィラーとしては、チタン酸バリウム、チタン酸鉛、チタン酸ジルコン酸鉛等を用いるとよい。金属フィラーとしては、銅、銀、銅と銀の合金等やウイスカーや用いてもよい。また、フィラーの表面に熱硬化性樹脂との密着性を向上させるためにシランカップリング材等を塗布して

カップリング処理を行ったり、金属フィラーの防錆を行うために防錆処理を行ったりしても良い。また、フィラーや粉末状の硬化剤の沈降を防止するために、シリカ、チタニア、アルミナ無機超微粒子、高分子系の分散材等を含有しても良い。

【0015】

尚、本発明の充填材には、消泡剤、レベリング剤、増粘剤等を添加しても良い。

請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の充填材に含有するジシアンジアミド系硬化剤が、粉末状、樹枝状及びフレーク状から選ばれる少なくとも一種の形態であるものを用いたことを特徴とする。

【0016】

請求項2に記載の充填材によれば、フィラー、熱硬化性樹脂、硬化剤がムラ無く混合できるので、局部的な未硬化部分の発生が低減できるという作用効果が得られる。

ジシアンジアミド系硬化剤の粉末は、平均粒子径が $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましく、更には $1\text{ }\mu\text{m} \sim 30\text{ }\mu\text{m}$ 、更には $1\text{ }\mu\text{m} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。その理由は、平均粒子径がこれらの範囲より大きい場合は、配線板に形成したスルーホールに充填材を充填するときに目詰まりが生じて充填不足となったり、フィラー、熱硬化性樹脂、硬化剤エポキシ樹脂の混練が不均一になったりして好ましくないからである。また、平均粒子径が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ より小さい場合は、充填剤の寿命や粘度制御が困難になり好ましくないからである。

【0017】

請求項3に記載の発明は、請求項1または請求項2に記載の充填材に含有するフィラーが、平均粒子径が $0.1 \sim 12\text{ }\mu\text{m}$ 、最大粒子径が $75\text{ }\mu\text{m}$ 以下の略球形であることを特徴とする。

請求項3に記載の充填材によれば、配線基板に形成した内径が $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下の小径のスルーホールでも目詰まりを生じることなく充填材を充填できるという作用効果が得られる。

【0018】

フィラーの平均粒子径が $12\text{ }\mu\text{m}$ を越えたり、最大粒子径が $75\text{ }\mu\text{m}$ を越えたりすると、配線基板の絶縁層に形成したスルーホールに充填する際に目詰まりが生じて充填不足となりやすいので好ましくない。また、フィラーの平均粒子径が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 未満の場合は、充填材の粘度が上昇し、スルーホールに印刷して充填する際に作業性が悪く、印刷時間が増加したり充填不良が生じたりするので好ましくない。また、フィラーの形状は特に、最大粒子径 $75\text{ }\mu\text{m}$ 以下において略球形であることが好ましい。その理由は、スルーホールの内径が $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下の小径でも充填不良が生じることがないからである。

【0019】

請求項4に記載の発明は、配線基板に形成されたスルーホールに請求項1～請求項3の何れか記載の充填材を充填し、このスルーホールから露出した充填材の上面に導体層を形成した多層配線板である。

請求項4に記載の多層配線板によれば、溶剤を含有すること無く、フィラー、熱硬化性樹脂、硬化剤などが均一な組成で硬化する充填材をスルーホールに充填しているので、充填材の上面に印刷した導体層との密着強度が優れ、熱衝撃試験やプレッシャークッカー試験などにおいて、充填材とその上面に形成した導体層との界面に、間隙（デラミネーション）や、クラックなどの発生を低減できるという作用効果が得られる。

【0020】

配線基板としては、エポキシ基板やビスマレイミドートリアジン樹脂基板、フッ素樹脂基板、その他耐熱性樹脂基板、樹脂シートの複合基板、あるいは、これら樹脂とガラスフィラー、ガラス不織布、銅板、金属板等無機成分や金属成分と複合した基板、あるいは、これら基板の銅貼り積層板等がある。

【0021】

請求項5に記載の発明は、請求項4に記載の多層配線板における導体層の上面に形成された絶縁層と、この絶縁層の上面に形成された導体パターン層と、該導体層と該導体パターン層とを電気的に接続するバイア導体とを有する多層配線基板である。

【0022】

請求項5に記載の多層配線板によれば、フィラー、熱硬化性樹脂、硬化剤などが偏り無く均一な組成の状態で硬化可能な、導体層との密着強度が優れた充填材を用いているので、この導体層の上面にバイア導体で接続することにより高密度に多層化された多層配線板であっても、熱衝撃試験やプレッシャークッカー試験などにおいて、充填材の上面に積層した導体層、絶縁層、ソルダーレジスト層等の間隙（デラミネーション）や、クラックなどの発生を低減できるという作用効果が得られる。

【0023】

請求項6に記載の発明は、請求項4又は請求項5に記載の多層配線基板におけるスルーホールの孔径が $200\mu m$ 以下、前記導体層の厚みが $20\mu m$ 以下であることを特徴とする。

請求項6に記載の多層配線板によれば、スルーホールの孔径が $200\mu m$ 以下で導体層の厚みが $20\mu m$ 以下のとき、充填材とこの充填材の露出面を覆う導体層との密着強度を顕著に向上させることができるという作用効果が得られる。

【0024】

つまり、スルーホールの径が $200\mu m$ 以下の場合、フィラー、熱硬化性樹脂、硬化剤などが偏り無く均一な組成の状態で充填材を硬化させないと、スルーホールの開口部において熱硬化性樹脂、硬化剤、フィラー等の偏った組成部が多くなり、スルーホールに充填した充填材とこの充填材の露出面を覆う導体層との密着強度が低下して剥離しやすくなるからである。

【0025】

請求項7に記載の発明は、配線基板に形成されたスルーホールに請求項1から請求項3の何れか記載の充填材を充填して硬化させ、次いで、前記配線基板の表面に露出した前記充填材の上面に導体層を形成することを特徴とする多層配線板の製造方法である。

【0026】

請求項7に記載の多層配線板の製造方法によれば、フィラー、熱硬化性樹脂、硬化剤などが偏り無く均一な組成の状態で硬化可能で、導体層との密着強度が優れた充填材を用いているので、熱衝撃試験やプレッシャークッカー試験などにお

いて、充填材とその上面に積層した導体層との界面に隙間（デラミネーション）や、クラックなどの発生を低減できるという作用効果が得られる。

【0027】

この多層配線板の製造方法は、例えば以下の工程によって行われる。

まず、スルホールを形成するために、配線基板にドリルやレーザなどを用いて貫通孔を形成する。その後、この貫通孔の内壁に無電解メッキを施し、さらに所定の厚みの導体を得るために電解メッキを行う。

【0028】

次いで、スクリーン印刷や圧入印刷などの公知の方法を使用してスルーホールに充填材を充填する。その後、この充填材を配線基板と共に所定の温度に加熱して硬化させる。その後、配線基板の表面を公知のベルトサンダーやバフ研磨などにより研磨して平坦な面を形成する。充填材の硬化温度は研磨がし易いように、やや低く抑え、研磨の後に再度加熱し硬化しても良い。

【0029】

次いで、充填材の露出面に、公知の粗化処理、無電解メッキ法及び電解メッキ法によって金属メッキを行い充填材の露出面を覆うように導体層を積層する。その後、前記導体層上にエッチングレジストを形成し、露光、現像、エッチング、剥離などの工程により所定の配線パターンを形成する。この際、充填材の露出面と導体層の密着性を向上させるために、予め、配線基板表面や充填材の露出面に、過マンガン酸塩を用いたウェットエッチングやプラズマ処理を用いたドライエッティングを行うと良い。

【0030】

請求項8に記載の発明は、請求項7に記載の多層配線基板の製造方法において前記導体層の上面に絶縁層を積層し、更に、該絶縁層にバイアホールを穿設し、該絶縁層の上面および該バイアホールの内壁面に導体パターン層およびバイア導体をそれぞれ形成し、該導体パターン層と該導体層を該バイア導体により接続することを特徴とする。

【0031】

請求項8に記載の多層配線基板の製造方法によれば、フィラー、熱硬化性樹脂

、硬化剤などが偏り無く均一な組成の状態で硬化可能で、導体層との密着強度が優れた充填材を用いているので、導体層とバイア導体との接続界面に間隙（デラミネーション）やクラックなどの発生を低減できるという作用効果が得られる。

【0032】

請求項8に記載の多層配線板の製造方法は、例えば請求項7の多層配線板の製造方法に以下の積層工程を追加して行われる。

まず、前記充填材の上面に形成した前記導体層の上面に絶縁層を積層する。この絶縁層は液状、フィルム状のいずれを用いても良く、併用しても良いが、フィルム状のものを用いると工程数が削減されて好ましい。液状のものを用いる場合にはスクリーン印刷工法やロールコーティング法、カーテンコーティング法等を用いて積層すると良い。また、フィルム状のものを用いる場合には、加熱圧着して積層すると良い。

【0033】

次いで、前記絶縁層にフォトビア工法またはレーザ工法を用いて絶縁層を貫通するバイアホールを形成する。このとき、バイアホールが配線基板に形成した導体層と重なる位置に形成する。その後、絶縁層の上面からこのバイアホールの内壁を経由し前記導体層の上面に接続するように、導体パターン層とバイア導体とを形成するとよい。

【0034】

さらに、前記導体パターン層の上面に、複数の絶縁層、導体パターン層、バイア導体を、前記記載した積層工程を用いて交互に積層、形成することにより、配線基板に複数の絶縁層と導体パターン層を積層した多層配線板が得られる。

【0035】

【発明の実施の形態】

（実施の形態1）

以下に、一実施の形態を用いて請求項1～請求項8に記載の発明について説明する。

【0036】

①相溶性の評価

まず、熱硬化性樹脂と硬化剤の混合材を作製するために下記の原料を準備した

熱硬化性樹脂として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン製、商品名；エピコート828）とグリシジルアミン型のエポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン製、商品名；エピコート630）を準備した。硬化剤として、ジシアソニアミド系硬化剤（ジャパンエポキシレジン製、商品名；DICY7）を準備した。硬化触媒として、ウレア系化合物である脂環族ジメチルウレア（サンアプロ製、商品名；U-CAT3503N）と2,4-ジアミノ-6-[2'-(ウンデシルイミダゾリル-(1')]-エチル-s-トリアジン（四国化成工業製、商品名；キュアゾールC11Z-A）を準備した。溶剤として、ジメチルホルムアミドを準備した。

【0037】

まず、ビーカーに50gのエポキシ樹脂を入れ、これに硬化剤1g～5g、硬化触媒を0.1g～4g、溶剤添加の際は25gを添加して攪拌、熱硬化性樹脂と硬化剤との混合材を作成した。

このとき、（表1）に示すように、本発明の実施例として実施例1と実施例2の混合組成を有する混合材を作製するととも、本発明の効果と比較するために比較例1と比較例2の混合組成を有する混合材を作製した。

【0038】

【表1】

熱硬化性樹脂の種類	硬化剤の種類	硬化触媒	溶剤の有無、種類	相溶化温度	硬化温度	硬化物の組成ムラの有無
実施例1 エポキシ樹脂 (ビスフェノールA型)	ジシアジンジアミド	脂環族ジメチルウレア	無し	140°C 以下	160°C	無し
実施例2 エポキシ樹脂 (ビスフェノールA型とグリシジルアルミニン型との混合)	ジシアジンジアミド	脂環族ジメチルウレア	無し	140°C 以下	150°C	無し
比較例1 エポキシ樹脂 (ビスフェノールA型)	ジシアジンジアミド	2,4-ジアミノ-6-[2'-(2-ウニテルイミダゾリル-(1')-エチル-9-トリアジン	有り 室温 ジメチルホルムアミド	室温	160°C	無し
比較例2 エポキシ樹脂 (ビスフェノールA型)	ジシアジンジアミド	2,4-ジアミノ-6-[2'-(2-ウニテルイミダゾリル-(1')-エチル-9-トリアジン	無し	硬化温度までに相溶化なし	160°C	有り

【0039】

実施例1は、熱硬化性樹脂としてビスフェノールA型のエポキシ樹脂を、硬化

剤として硬化剤としてジシンアンジアミド系硬化剤を、硬化触媒として脂環族ジメチルウレアを添加した添加させた混合材である。

実施例2は、熱硬化性樹脂としてビスフェノールA型のエポキシ樹脂とグリシルアミン型のエポキシ樹脂の混合樹脂を、硬化剤としてジシンアンジミド系硬化剤を、硬化触媒として脂環族ジメチルウレアを添加した添加させた混合材である。

【0040】

比較例1は、ビスフェノールA型のエポキシ樹脂を、硬化剤としてジシンアンジミド系硬化剤を、硬化触媒として2,4-ジアミノ-6-[2'-ウンデシルイミダゾリル-(1')]-エチル-s-トリアジンを添加し、さらに溶剤としてジメチルホルムアミドを添加した混合材である。

【0041】

比較例2は、エポキシ樹脂ビスフェノールA型のエポキシ樹脂を、硬化剤としてジシンアンジアミド系硬化剤を、硬化触媒として2,4-ジアミノ-6-[2'-ウンデシルイミダゾリル-(1')]-エチル-s-トリアジンを添加した混合材である。

【0042】

次いで、ホットプレート上にアルミニウム金属板を介して前記混合材を入れたビーカーを載置し、スパチュラで混合材を攪拌しながら、約20°C/分の速度で徐々に温度上昇させ、相溶性の変化を確認した。相溶性を満たした温度を表1に相溶化温度として表した。次いで、前記混合材を100°Cから160°Cの温度雰囲気中に1時間から5時間放置し硬化させた。このとき、硬化した温度を表1に硬化温度として表した。

【0043】

次いで、混合材の硬化物の断面を顕微鏡で200倍に拡大して観察し、この硬化物の組成ムラ（熱硬化性樹脂と硬化剤との分離、硬化剤残り）の有無を確認し、分離、硬化剤残りが無く均一に分散しているものを良好とし、分離しムラがあるもの、硬化剤残りがあるものを不良とし、表1に表した。

【0044】

表1に示すように、本発明の実施例1と実施例2は、140℃以下の温度で相溶し、相溶性が優れたものとなった。また、硬化物は、熱硬化性樹脂と硬化剤との分離が無く均一に相溶し、硬化後の状態が良好であった。

比較例2は、本発明の実施例1、実施例2と比較すると、熱硬化性樹脂と硬化剤は本発明と同等であるが、硬化触媒は本発明の脂環族ジメチルウレアに代えて2,4-ジアミノ-6-[2'-ウンデシルイミダゾリル-(1')]-エチル-s-トリアジンが添加されている点が本発明とは異なるものである。その結果、比較例2は相溶化が硬化温度160℃の温度域までに観察されず、相溶性が劣るものとなった。また、硬化物は、熱硬化性樹脂と硬化剤が分離してムラが多く、硬化後の状態が好ましくなかった。

【0045】

比較例1は、本発明の実施例1、実施例2と比較すると、熱硬化性樹脂と硬化剤は本発明と同等であるが、硬化触媒は本発明の脂環族ジメチルウレアに代えて2,4-ジアミノ-6-[2'-ウンデシルイミダゾリル-(1')]-エチル-s-トリアジンが添加され、さらに溶剤としてジメチルホルムアミドが添加されている点が本発明とは異なるものである。即ち、比較例1は比較例2の混合材に、更に溶剤としてジメチルホルムアミドを添加したのものである。この結果、比較例1は、本発明の実施例1、実施例2に比べ室温で相溶し、相溶性が優れたものとなった。しかし、比較例1のように溶剤を添加した場合には、硬化物内に溶剤が残留し、配線基板のスルーホールに充填する充填材として用いると、配線基板の熱負荷に対する耐久性が劣化すると考えられる。この点は、次のスルーホール充填評価において、詳細を説明する。

【0046】

②スルーホール充填評価

まず、充填材を作製するために下記の原料を準備した。

エポキシ樹脂として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン製、商品名；エピコート828）を準備した。硬化剤として、ジシアンジアミド系硬化剤（ジャパンエポキシレジン製、商品名；DICY7）を準備した。硬化触媒として、ウレア系化合物である脂環族ジメチルウレア（サンアプロ製、

商品名；U-CAT3503N)と2,4-ジアミノ-6-[2'-(ウンデシルイミダゾリル)-1']-エチル-s-トリアジン(四国化成工業製、商品名；キュアゾールC11Z-A)を準備した。溶剤として、ジメチルホルムアミドを準備した。

【0047】

フィラーとして、平均粒子径3μm、最大粒子径10μmのCu粉末(三井金属鉱業製、商品名1300YM)、平均粒子径16.6μm、最大粒子径1283μmのSiO₂粉末(電気化学工業製)、平均粒子径3μm、最大粒子径10μmのSiO₂粉末(日本電気化学製、商品名；FB-3LDX)、平均粒子径12nm、最大粒子径5μm以下のSiO₂粉末(日本エロジル製、商品名；RY200)を準備した。尚、前記フィラーは、いずれも略球形の粉末を準備した。さらに、消泡剤を(サンノプロコ製商品名；ダブローU99)を準備した。

次に、表2に表した調合割合になるように各原料を秤量し、容器にいれて攪拌した後、3本ロールで混練後、真空脱泡をして充填材を調製した。本発明の実施例として、実施例3、実施例4の調合組成を有する充填剤を作製するとともに、本発明の実施例と比較するために比較例3、比較例4、比較例5の調合組成を有する充填剤を作成した。尚、表2において、各原料の添加量は、全体量を100質量部とした質量部(phr)で示した。

【0048】

【表2】

	熟硬化性樹脂の種類と添加量(phr)	硬化剤の種類と添加量(phr)	硬化触媒の種類と添加量(phr)	溶剤の有無、種類と添加量	フライーの種類と添加量	充填材の調合組成			印刷性	剥離又はクラックの発生
						種類	平均粒子径(μm)	最大粒子径(μm)	添加量(phr)	
実施例3	エポキシ樹脂(ビスフェノールA型)	ジシアシンジアミド	脂環族ジメチルウレア 3phr	無し	Cu	3	10	500	0.1 phr	良好 0/20
実施例4			脂環族ジメチルウレア 3phr	無し	SiO ₂	12nm	<5	1	0.1 phr	良好 0/20
比較例3			2,4-ジアミノ-6-[2'-ウンデシリミダゾリル-(1')-エチル-55phr-s-トリアジン-1phr]	ジメチルホルムアミド 55phr	SiO ₂	3	10	100		良好 4/20
比較例4			脂環族ジメチルウレア 1phr	無し	Cu	6	31	500		不良 評価不可
比較例5			脂環族ジメチルウレア 1phr	無し	SiO ₂	12nm	<5	1		不良 評価不可

【0049】

実施例3は、熟硬化性樹脂としてビスフェノールA型エポキシ樹脂を95phr

r、硬化剤としてジシンアンジアミド系硬化剤を5 p h r、硬化触媒として脂環族ジメチルウレアを3 p h r、フィラーとして平均粒子径3 μm、最大粒子径10 μmのCu粉末を500 p h rと、平均粒子径12 nm、最大粒子径5 μm以下のSiO₂粉末を1 p h r、消泡剤を0.1 p h r、等を添加した充填材である。

【0050】

実施例4は、熱硬化性樹脂としてビスフェノールA型エポキシ樹脂を95 p h r、硬化剤としてジシンアンジアミド系硬化剤を5 p h r、硬化触媒として脂環族ジメチルウレアを3 p h r、フィラーとして平均粒子径3 μm、最大粒子径10 μmのSiO₂粉末を100 p h r、消泡剤を0.1 p h r、等を添加した充填材である。

【0051】

比較例3は、熱硬化性樹脂としてビスフェノールA型エポキシ樹脂を95 p h r、硬化剤としてジシンアンジアミド系硬化剤を5 p h r、硬化触媒として2,4-ジアミノ-6-[2'-ウンデシルイミダゾリル-(1')]-エチル-s-トリアジンを1 p h r、溶剤としてジメチルホルムアミドを55 p h r、フィラーとして平均粒子径3 μm、最大粒子径10 μmのSiO₂粉末を100 p h r、消泡剤を0.1 p h r、等を添加した充填材である。

【0052】

比較例4は、熱硬化性樹脂としてビスフェノールA型エポキシ樹脂を95 p h r、硬化剤としてジシンアンジアミド系硬化剤を5 p h r、硬化触媒として脂環族ジメチルウレアを1 p h r、平均粒子径16.6 μm、最大粒子径128 μmのSiO₂粉末を100 p h rと平均粒子径12 nm、最大粒子径5 μm以下のSiO₂粉末を1 p h r、消泡剤を0.1 p h r、等を添加した充填材である。

【0053】

比較例5は、熱硬化性樹脂としてビスフェノールA型エポキシ樹脂を95 p h r、硬化剤としてジシンアンジアミド系硬化剤を5 p h r、硬化触媒として脂環族ジメチルウレアを1 p h r、フィラーとして平均粒子径12 nm、最大粒子径5 μm以下のSiO₂粉末を10 p h r、消泡剤を0.1 p h r、等を添加した

充填材である。

【0054】

次いで、厚みが $800\mu\text{m}$ のビスマレイミドートリアジン樹脂材料からなる配線基板に $200\mu\text{m}$ の貫通孔を形成し、この貫通孔の内壁にCuメッキをして導体を形成しスルーホールを形成した。

次いで、前記配線基板の上面に厚み $150\mu\text{m}$ の印刷マスクを設置し、充填材を印刷してスルーホールに充填した。その後、 $100^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ の温度雰囲気中にこの配線基板を放置し充填材の仮硬化（完全に硬化が飽和していない状態）を行った。

【0055】

次いで、配線基板の表面を研磨し、前記配線基板の充填材を充填した部分を、顕微鏡で50倍に拡大して観察し、充填材の上面が絶縁基板の上下面より突き出しているか否かを確認し、突き出しているものは、研磨後凹みがなく、次のメッキ工程において問題がないので印刷性が良品とし、へこんでいるものは印刷性が不良とし表2に表した。

【0056】

次いで、この研磨した表面に公知のデスマニア及びメッキ法によって、充填材の露出面を覆うように導体層を積層した。その後、この配線基板を $150^\circ\text{C} \sim 170^\circ\text{C}$ の温度雰囲気中に放置し、充填材を硬化させた。

このとき、導体層の厚みを $20\mu\text{m}$ に成るようにCuメッキを行った。その後、前記導体層に、露光、現像、エッチング、剥離などの工程を加えて所定の導体パターン層を形成した。

【0057】

次いで、前記導体層の上面にフィルム状の樹脂材を加熱圧着して絶縁層を積層した。

次いで、CO₂レーザを用いて前記絶縁層を貫通するバイアホールを形成した。このとき、前記バイアホールが配線基板に形成した導体層と重なる位置に形成した。その後、絶縁層の上面に導体パターン層を形成し、この導体パターン層と前記充填材の露出面を覆う導体層とが接続されるようにするようにバイアホール

の内壁にそってバイア導体を形成した。

【0058】

次いで、前記記載した積層工程を繰り返し、前記導体パターン層の上面に複数の絶縁層と導体パターン層を交互に積層することにより、配線基板に複数の絶縁層と導体パターン層を積層した。その後、積層された最上面において、ソルダーレジスト層を形成した。更に、積層された最上面の導体パターンにNiメッキを行い、このNiメッキの表面にAuメッキを行って多層配線板を形成した。

【0059】

次いで、前記多層配線板を、雰囲気温度を-55°C～+130°Cで2000サイクル繰り返して熱衝撃試験を行った。その後、多層配線板を取り出し、スルホールの断面を、顕微鏡で200倍に拡大して観察し、充填材と充填材上面の導体層又はスルホール内の導体との剥離の有無、クラックの有無を確認した。更に、導体層の上面に積層した絶縁層、導体パターン層、ソルダーレジスト層等の剥離やクラックの有無を確認した。前記剥離又はクラックの何れかが発生したものは不良として計数し表2に表した。

【0060】

表2に示すように、本発明の実施例3、実施例4は、充填材上面への導体層を形成するにあたって印刷性が優れ、熱衝撃試験後に充填材と充填材上面の導体層又はスルホール内の導体との剥離やクラックが無く、更に、導体層の上面に積層した絶縁層、導体パターン層、ソルダーレジスト層等の剥離やクラックがない多層配線板が得られた。

【0061】

比較例3は、本発明の実施例4と比較すると、熱硬化性樹脂、硬化剤、フィラーは同一の原料が添加されているが、硬化触媒として本発明の脂環族ジメチルウレアに代えて2,4-ジアミノ-6-[2'-ウンデシルイミダゾリル-(1')]-エチル-s-トリアジンが添加され、更に溶剤が添加されたことにより、剥離やクラックが発生しており好ましくないことが判る。

【0062】

比較例4は、本発明の実施例3と比較すると、熱硬化性樹脂、硬化剤、硬化触

媒は同一の原料が添加されているが、比較例4に含有されているフィラーは平均粒子径が $16.6\mu m$ 、最大粒子径が $128\mu m$ とのものが添加され、実施例3に添加されているフィラーの平均粒子径及び最大粒子径より大きい。その結果、比較例4はスルーホールに対し充填材の充填性が悪く、充填材の下面是配線基板の表面からへこんで形成され導体層の印刷性が悪くなつたことが判る。比較例4は、メッキ及び絶縁層のラミネートが正常に行うことができなかつたので、剥離又はクラックの発生数の評価は行わず、評価不可として表した。

【0063】

比較例5は、本発明の実施例4と比較すると、熱硬化性樹脂、硬化剤、硬化触媒は実施例3と同一の原料が添加されているが、比較例5に添加されているフィラーは平均粒子径が $12nm$ 、最大粒子径が $5\mu m$ 以下であり、実施例4に添加したフィラーの平均粒子径及び最大粒子径より小さい。その結果、比較例5は充填材の粘度が上昇し、スルーホールに印刷して充填する際に作業性が悪く、充填不良が生じた。そして、充填材の下面是配線基板の表面からへこんで形成され充填材の印刷性が悪くなつたことが判る。比較例5は、メッキ及び絶縁層のラミネートが正常に行うことができなかつたので、剥離又はクラックの発生数の評価は行わず、評価不可として表した。

【0064】

前記の構成を有する本発明の充填材及びそれを用いた多層配線板並びに多層配線板の製造方法の作用効果を、以下に記載する。

本発明の実施の形態による充填材は、熱硬化性樹脂と硬化剤が相溶した樹脂にフィラーが均一に含有されるので、配線基板に形成したスルーホールに充填して用いると、充填材上面への導体層を形成する際に印刷性が向上し導体層との密着強度が良好であった。そして、この充填材を用いた多層配線板は、サーマルサイクル試験を行うと、充填材と充填材上面の導体層又はスルホール内の導体との剥離やクラックが低減でき、更に、導体層の上面に積層した絶縁層、導体パターン層、ソルダーレジスト層等の剥離（デラミネーション）やクラックが低減でき信頼性が良好であった。

【0065】

また、本発明の充填剤に含有されるフィラーの平均粒子径が $0.1 \sim 1.2 \mu\text{m}$ 、最大粒子径が $7.5 \mu\text{m}$ 以下の略球形を用いることによって、スルーホールの孔径が $2.00 \mu\text{m}$ であっても、スルーホール内にまんべんなく充填され、硬化した後は配線基板の表面からへこむことがないので、導体層を印刷するための印刷性が良好であった。

【0066】

尚、本発明の実施の形態において、Cuをメッキして導体層や導体パターン層を形成したが、低抵抗を有し精度良く積層できる他の金属をメッキしても良い。

また、本発明の実施の形態において、多層配線板の上面の導体パターン層にNiをメッキし、さらにその上面にAuをメッキしたが、この導体パターン層の上面には低抵抗を有する他の金属をメッキしても良いし、しなくても良い。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 スルーホールに充填された充填材とこの充填材の上面に印刷した導体層との密着強度が優れ、熱衝撃試験やプレッシャークッカー試験などにおいて、充填材とその上面に積層した導体層との接続界面との間隙（デラミネーション）や、クラックなどの発生を低減できる充填材及びそれを用いた多層配線板並びに多層配線板の製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 フィラーと熱硬化性樹脂と硬化剤と硬化触媒とを含有し、溶剤を含有しない充填材であって、前記熱硬化性樹脂としてエポキシ樹脂、前記硬化剤としてジシアソジアミド系硬化剤、前記硬化触媒としてウレア系化合物を含有する充填材を用いる。そして、前記充填材を配線基板に形成されたスルーホールに充填し、この充填材の露出面に導体層を形成し、順次絶縁層と導体層とを積層して多層配線板を形成する。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000004547]

1. 変更年月日 1990年 8月 8日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号
氏 名 日本特殊陶業株式会社